

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004893

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-272411
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 9 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 7 2 4 1 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

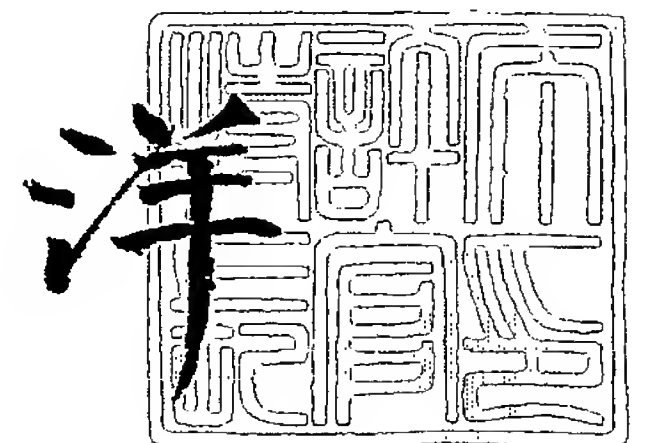
J P 2 0 0 4 - 2 7 2 4 1 1

出 願 人
Applicant(s): 株式会社リコー

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 200405402
【提出日】 平成16年 9月17日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 石見 知三
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社 リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100094466
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 友松 英爾
 【電話番号】 03-3226-4701
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 73829
 【出願日】 平成16年 3月16日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007777
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0010869

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

透明基板上に、有機色素を主成分とする記録層、光反射層及び保護層が順次積層され、記録線速度が 27.9 m/s 以上で記録可能な光記録媒体において、光反射層が、Ag又はAgを主成分とする合金からなり、光透過性基板面に対する入射角を θ とし、 $\theta - 2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面と、(200)面によるX線回折強度を、それぞれ $I(111)$ 、 $I(200)$ として、 $0.2 < I(200) / I(111) < 0.4$ であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】

Agを主成分とする合金がAgを98重量%以上含むことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項 3】

光反射層の膜厚が $700 \sim 1700 \text{ \AA}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の光記録媒体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、A g 又は A g 合金反射膜を用いた保存信頼性の高い光記録媒体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、C D、D V D を代表とする光ディスク及びその記録再生ドライブが世の中に広く普及している。これらのディスクは、データ情報、画像などを保存するために用いられるため高い保存信頼性が求められている。更にディスクの低価格化が進んでおり、メーカーは材料コストを引き下げ生産性を向上させると共に、保存信頼性を確保する必要がある。

光ディスクには追記型と書換型の2種があるが、前者は一般に有機色素を記録材料として用いており、後者は一般に無機材料を記録材料として用いている。これらの光ディスクでは汎用のドライブ・プレーヤーで再生が可能なように反射率の規格が設けられている。追記型光ディスクの場合も、ドライブ・プレーヤーとの互換性を確保する必要があるので反射率を高く保つ必要があるが、追記型光ディスクの記録層は光を吸収するため、反射層の材料には反射率が高い材料が選定される。代表的な材料としてはA u、A g 及びA g 合金がある。ちなみに、R O M ディスクの場合、光吸収層がないので反射率に余裕があり、低価格のA l が用いられている。A u やA g 合金は、A g に比べて反射率が低く、コストの面で高価である（特に、A u）が、耐久性には優れた材料である。従来の検討では、反射率があまり落ちず、耐久性の良好なA g 合金が検討されており、A g 合金を用いた特許も出願されているが、反射率がネックとなり採用できない場合がある。一方、A g 系反射膜の成膜条件は記録特性にも影響を与える。特に、高速記録化、高密度化によりその影響は大きくなっている。

【0 0 0 3】

例えば、特許文献1に記載されている様に、スパッタ条件を変えてA g 反射膜の膜質を変えることにより、 $I(200)/I(111)$ を変更すると記録特性に影響を与える。そこで、この特許では、A g の膜質として、 $I(200)/I(111) \leq 0.2$ と規定している。また、特許文献2に記載されている様に、A g の膜質を変えると保存信頼性にも影響を与えることも分っており、この特許では、 $I(200)/I(111) > 0.4$ と規定している。

しかし、光記録媒体のA g の反射膜として望ましいのは、保存特性が良く、かつ記録品質に悪影響を与えないものであるにも拘わらず、上記2つの特許の範囲内でA g 反射膜を形成した場合、保存特性と記録特性のどちらかに悪影響を与えることが分かった。

記録ピットを形成させる場合、ディスクに光を入射させると、記録層がその光を吸収して熱に変え熱分解によりピットを形成するが、その時の熱の拡がり方が記録特性に大きな影響を与える。スパッタの成膜条件を変えて反射膜を形成させると反射膜の表面形状が変化するが、記録層と接している反射膜の状態が変えることで、熱伝導にも大きな影響を与える。その為、反射膜の成膜状態が記録特性に大きな影響を与える。

特に高速記録の場合、瞬時に大きなパワーの光を入射させるために、熱の拡がりが非常に重要となる。

【0 0 0 4】

【特許文献1】 特許第3 3 7 3 6 2 6 号公報

【特許文献2】 特開2 0 0 1 - 3 4 4 8 2 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

本発明は、A g 又はA g を主成分とする合金からなる反射膜の欠点である、記録特性の波形歪、高温高湿下での保存性悪化を解消することにより、反射率が高く金反射膜よりもコスト的に安価なA g 又はA g を主成分とする合金からなる反射膜を用いた光記録媒体の

提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

上記課題は、次の 1) ~ 3) の発明によって解決される。

1) 透明基板上に、有機色素を主成分とする記録層、光反射層及び保護層が順次積層され、記録線速度が 27.9 m/s 以上で記録可能な光記録媒体において、光反射層が、A g 又は A g を主成分とする合金からなり、光透過性基板面に対する入射角を θ とし、 $\theta - 2\theta$ 法で測定した X 線回折スペクトルの (1 1 1) 面と、(2 0 0) 面による X 線回折強度を、それぞれ $I(111)$ 、 $I(200)$ として、 $0.2 < I(200) / I(111) < 0.4$ であることを特徴とする光記録媒体。

2) A g を主成分とする合金が A g を 98 重量%以上含むことを特徴とする 1) 記載の光記録媒体。

3) 光反射層の膜厚が $700 \sim 1700 \text{ \AA}$ であることを特徴とする 1) 又は 2) 記載の光記録媒体。

【0 0 0 7】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明では、保存特性と記録特性の両方を満足させるため、上記の条件を満足する光反射層を用いる。本発明の効果は、記録線速が遅い場合 ($1X \sim 4X = 3.5 \sim 14.0 \text{ m/s}$ 程度) にはあまり顕著でないが、 $6X$ 、 $8X$ 、 $12X (= 20.9, 27.9, 42.0 \text{ m/s})$ 程度の速度になると従来技術との差が明瞭になる (後述する実施例及び比較例参照)。

追記型光ディスクは、通常、案内溝が刻まれた透明基板上に有機色素からなる記録層を成膜し、その上に反射層、保護層を成膜する。DVD のような貼り合せディスクでは、更に保護層の上に、接着剤層を介して (カバー) 基板を貼り合わせる。

透明基板は、予め案内溝が刻まれたスタンプを用いて射出成形法で作成され、材料には、一般に透明性が高く生産性の良いポリカーボネートが用いられる。

記録層には、有機色素を主成分とする記録材料を用いる。ここで、主成分とするとは、良好な記録再生特性を確保するのに十分な量の色素を用いることを意味するが、通常は必要に応じて添加するバインダーや安定剤などの添加剤を除き、色素のみからなる記録層とする。

【0 0 0 8】

記録層は、通常の場合、有機色素を溶解し基板を溶解しない溶媒に有機色素を溶かし、この塗布液をスピコート法で基板上に均一に塗布して成膜する。そして塗布後に、記録層の残溶媒を除去するためアニールする。記録層の膜厚は通常 $30 \sim 150 \text{ nm}$ 程度とする。

次いで、記録層の上に、スパッタ法で反射層を成膜し、その上に、UV (紫外線) 硬化樹脂をスピコート法で成膜したのち UV 硬化して保護層を成膜する。

上記有機色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素、含金属アゾ色素、トリフェニルメタン系色素、スクワリリウム系色素、クロコニウム系色素、ホルマザン系色素、アズレニウム系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素等が挙げられる。

また、色素塗布溶媒としては、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等の中から、上記色素に適した溶媒を選定する。

【0 0 0 9】

反射層には A g 又は A g を主成分とする合金を用いる。合金中の A g の含有量は保存性を確保するために 98 重量%以上とすることが望ましい。A g を主成分とする合金の添加元素としては、金、銅、パラジウム、アンチモン、ロジウム、白金、チタン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、バナジウム等が挙げられる。

反射層の成膜には、一般にスパッタ法が用いられる。スパッタリングを行うための導入ガスとしては一般に不活性な希ガスが用いられ、扱い易さやコストの面から主にアルゴン

ガスが選択される。スパッタ条件としては、スパッタパワー、スパッタ時間、スパッタガス圧などがあり、これらを変えることで、膜厚、膜質を管理することが可能である。特にスパッタガス圧を変えることで、反射層の膜質を制御できることが分っている。

スパッタパワーは、記録層に悪影響を与えないことと、成膜時間を考慮すると、1～4 kWが適当である。

【0010】

反射層の膜質は、光透過性基板面に対する入射角を θ として、 $\theta-2\theta$ 法（特開平7-110964号公報に開示されているような薄膜評価法のひとつ）で測定したX線回折スペクトルの(111)面と、(200)面によるX線回折強度を、それぞれ $I(111)$ 、 $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111)$ の値で確認することが出来る。これまでの検討により、 $I(200)/I(111)$ の値が0.4以上では、保存信頼性は向上するが記録特性は悪化し、 $I(200)/I(111)$ の値が0.2以下では、保存信頼性は悪化するが記録特性への悪影響はなくなる。従って、記録特性と保存信頼性の両方を満足させるには、 $0.2 < I(200)/I(111) < 0.4$ とする必要がある。好ましくは、 $0.21 \leq I(200)/I(111) \leq 0.39$ である。また、スパッタガス圧を上げると、 $I(200)/I(111)$ の値は大きくなる。

反射層の膜厚は、700～1700 Å程度であるが、望ましくは1000～1400 Åに設定した方がよい。膜厚が薄過ぎると光が透過してしまって十分な反射率を得ることが出来ず、厚過ぎると記録時に熱が逃げてしまい、記録感度、記録特性が悪化する。

保護層には、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂などの有機材料を用いるが、成膜操作が容易であることから、紫外線硬化樹脂が好ましい。

保護層の膜厚は、通常、3～15 μm程度とする。膜厚が薄過ぎると耐久性が低下してしまい、厚過ぎると機械特性（反り）の悪化が発生するので好ましくない。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、従来のAg又はAgを主成分とする反射膜の欠点である記録特性の波形歪、高温高湿下での保存特性悪化を解消することにより、反射率が高く金反射膜に比べてコスト的に安価なAg又はAgを主成分とする反射膜を用いた光記録媒体を提供できる。

【実施例】

【0012】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

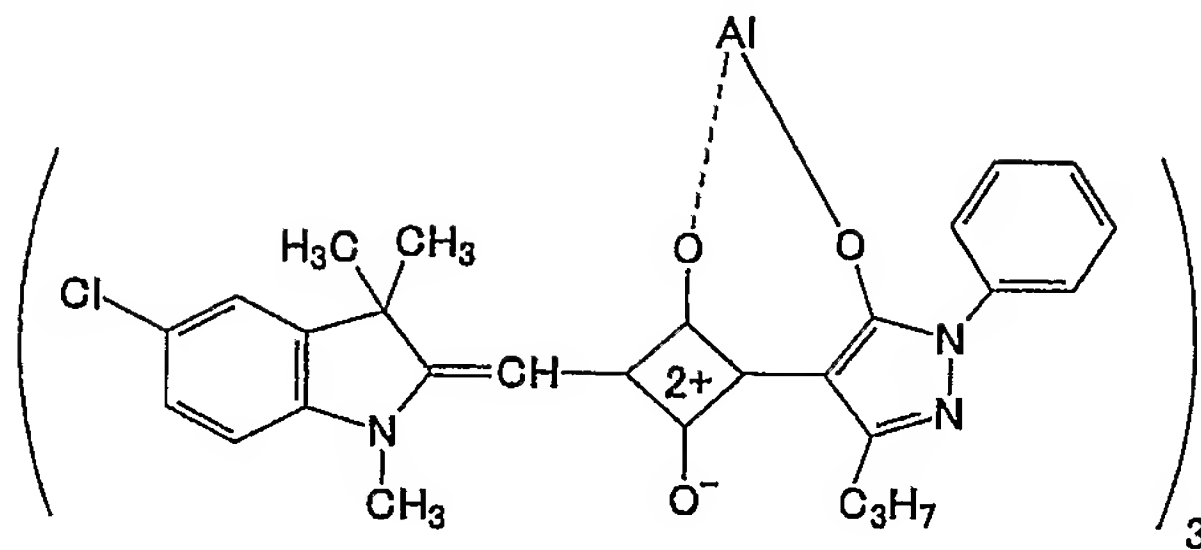
【0013】

実施例1～3、比較例1～3

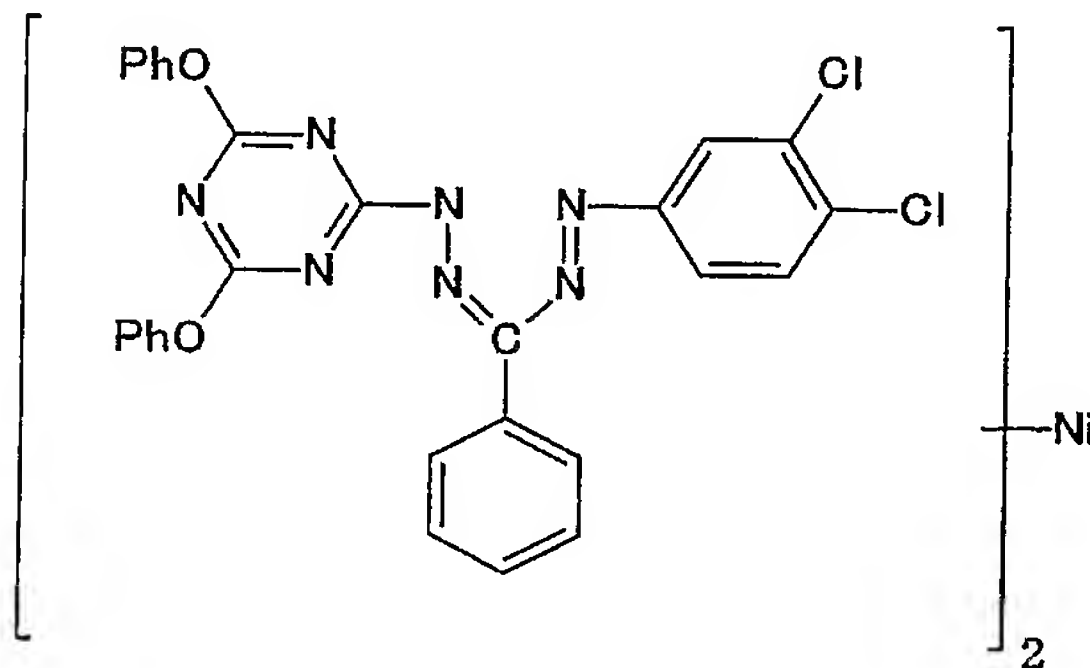
本発明の効果を確認するため、DVD+Rディスクの試作・評価を実施した。

射出成形法で作成した直径120 mm、厚さ0.6 mmのポリカーボネート製基板の上に、フッ素アルコール（TFP：2，2，3，3-テトラフルオロプロパノール）溶媒に下記〔化1〕のスクアリリウム系色素、及び下記〔化2〕のホルマザン色素を溶解させた塗布液をスピンコートし、90℃15分のアニール工程で残存溶媒を除去して厚さ50 nmの記録層を形成した。

【化1】



【化2】



次いで、純度99.99重量%のAgからなる反射層をスパッタ法で成膜し、その上に、UV効果樹脂（大日本インキ社製SD1700）をスピコートしたのち紫外線で硬化させて、厚さ4～8μmの保護層を形成した。

更に、その上に、接着剤（日本化薬社製DVD003）を用いて、前記基板と同じポリカーボネート製ダミー基板を貼り合わせてDVD+Rディスクを作成した。

Ag反射層のスパッタにはBalzers社製の装置を用い、スパッタパワーを2kWに固定した。スパッタガスにはアルゴンを用い、スパッタ装置に装備されている真空ゲージを見ながらアルゴン流量を調整することにより、アルゴンガス圧を $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mbarの範囲で変化させた。

Agの膜厚は、1250Å程度になるようにスパッタ時間を変えて成膜した。

反射膜の膜厚測定は、CMI製X線膜厚測定器で行い、また、各条件で成膜した反射層のX線回折スペクトルを測定した。

【0014】

記録特性の評価は、Pulstec社製DDU-1000（記録再生波長658nm）を用いて行い、記録パワーを変化させたときのボトムジッタ（最も小さいジッタ値）及びパワーマージン $\Delta P/P_0$ を測定した。 ΔP は、ジッタの規格を満足出来る記録パワー幅で、 P_0 はボトムジッタのときの記録パワーを示す。記録は8X（線速度：27.9m/s）で実施し、再生は1X（線速度：3.5m/s）で評価した。

保存信頼性の評価は、保存試験前に4Xで記録したディスクのPIエラー（最大値）を測定し、そのディスクを80℃85%RHの高温高湿下で300時間保存した後のPIエラーを測定することにより行った（Archiveテスト）。

結果を表1に示す。

【表 1】

	X線回折スペクトル I(200)/I(111)	Arガス圧 (mbar)	記録特性		保存信頼性 (PIエラー最大値)	
			ボトムジッタ	$\Delta P/P_0$	保存前	保存後
実施例1	0.21	3.0×10^{-3}	7.3%	0.16	10	93
実施例2	0.31	5.0×10^{-3}	7.4%	0.16	15	38
実施例3	0.39	7.0×10^{-3}	7.5%	0.15	10	29
比較例1	0.16	1.0×10^{-3}	7.4%	0.17	12	588
比較例2	0.44	1.0×10^{-2}	7.9%	0.13	16	31
比較例3	0.62	2.0×10^{-2}	8.5%	0.10	15	33

上記表 1 に示す通り、アルゴンガス圧を上げると、I (2 0 0) / I (1 1 1) の値が上がる。比較例 2、3 のように、I (2 0 0) / I (1 1 1) の値が 0. 4 以上になると記録特性が悪化する（ボトムジッタが高くなり、パワーマージンが狭くなる）。

また、比較例 1 のように、I (2 0 0) / I (1 1 1) の値が 0. 2 以下になると保存性が悪化する（保存テスト後の P I エラーが顕著に増加する）。

【 0 0 1 5 】

実施例 2 及び比較例 3 のディスクに対して、1 X、4 X、8 X、1 2 X 記録を行い、実施例 1 と同様にしてボトムジッタを評価した結果を表 2 に示す。

【表 2】

記録速度	記録特性 (ボトムジッタ)	
	実施例 2	比較例 3
1X	7.2%	7.2%
4X	7.3%	7.4%
8X	7.8%	8.5%
12X	7.9%	8.9%

表 2 から、記録速度が上がるほど、反射膜の影響を受け易い傾向にあることが分かる。特に、8 X 記録以上でその差が顕著になってくる。

【 0 0 1 6 】

実施例 4 ～ 5

反射層に銀合金 A N C (A g N d C u) を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして D V D + R ディスクを作成し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。なお、N d C u の含有量は表に示す通りである。また、実施例 4 及び実施例 5 のそれぞれの合金の正確な組成は、A g 9 8 . 2 N d 0 . 8 C u 1 . 0、及び A g 9 7 . 7 N d 1 . 0 C u 1 . 3 である。

【表 3】

	X線回折スペクトル I(200)/I(111)	NdCu 含有量 (重量%)	記録特性		保存信頼性 (PIエラー最大値)	
			ボトムジッタ	反射率	保存前	保存後
実施例 2	0.21	0%	7.4%	50.2%	10	93
実施例 4		1.8%	7.4%	49.1%	11	33
実施例 5		2.3%	7.4%	48.4%	13	28

上記表 3 から分るように、A g に添加する N d C u の量を増やすことで、保存信頼性は向上するが反射率は低下する。従って、A g 合金の純度としては、9 8 重量%以上であることが望ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 A g 又は A g を主成分とする合金からなる反射膜の欠点である、記録特性の波形歪、高温高湿下での保存性悪化を解消することにより、反射率が高く金反射膜よりもコスト的に安価な A g 又は A g を主成分とする合金からなる反射膜を用いた光記録媒体の提供。

【解決手段】 透明基板上に、有機色素を主成分とする記録層、光反射層及び保護層が順次積層され、記録線速度が 27.9 m/s 以上で記録可能な光記録媒体において、光反射層が、A g 又は A g を主成分とする合金からなり、光透過性基板面に対する入射角を θ とし、 $\theta - 2\theta$ 法で測定した X 線回折スペクトルの (111) 面と、 (200) 面による X 線回折強度を、それぞれ $I(111)$ 、 $I(200)$ として、 $0.2 < I(200) / I(111) < 0.4$ であることを特徴とする光記録媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 7 2 4 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー